

## 电催化甲酸氧化中钯微粒与聚苯胺的相互作用\*

钟起玲

(江西师范大学化学系, 南昌 330027)

吴文 李五湖 田中群

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

**摘要** 采用电化学、XPS 和拉曼光谱研究钯微粒修饰聚苯胺 (PAN(Pd)) 电极对甲酸氧化的电催化行为。由于钯与 PAN 的相互作用, 钯微粒在所研究的电位区间可稳定地固定于 PAN 中, 且甲酸在钯上的氧化明显地抑制了 PAN 的氧化降解, 使 PAN(Pd) 电极电催化甲酸氧化反应具有高的稳定性和活性。

**关键词:** 电催化, 聚苯胺, 钯微粒, 甲酸

导电高聚物修饰电极以其优良的结构特征和导电特性及其在电池、电催化和电化学传感器等方面的应用前景而受到广泛重视<sup>[1]</sup>。在电催化研究中将金属微颗粒嵌入导电高聚物电极, 既可大量地节约贵金属, 又可获得高催化活性的新电极材料<sup>[2-4]</sup>。然而用金属微粒修饰导电高聚物电极往往因研究过程中发生金属微粒的溶解脱落或导电高聚物的降解而严重影响电极的稳定性和性能。特别是电催化氧化研究中, 阳极电极电位区的上限一般较高, 更易引起金属微粒的氧化溶解和高聚物的降解破坏。因此很有必要研究金属微粒与导电高聚物的相互作用, 以提高电极的性能和稳定性, 并扩展其应用。我们曾初步研究钯微粒修饰聚苯胺 PAN(Pd) 电极对甲酸氧化的电催化行为, 讨论电极制备条件及实验温度对其的影响<sup>[5]</sup>, 发现该 PAN(Pd) 电极不但对甲酸氧化的电催化活性高, 而且性能稳定。为此, 本文采用电化学、XPS 和 Raman 光谱等方法, 研究 PAN(Pd) 电极中钯微粒与 PAN 在催化甲酸氧化中的相互作用。

### 1 实验

电化学实验使用 8511B 型恒电位仪和 3033 型 X-Y 记录仪, 拉曼光谱实验使用法国 Jobin-Yvon 公司的 U1000 谱仪和美国 Coherent 公司的 Innova 200 型氦离子激光器, 激发线波长为 514.5nm, 功率约为 100mW。XPS 实验使用英国 VG 公司 ESCA LAB MK II 能谱仪, 用  $MgK_{\alpha}$  射线作激发源, 通过能为 20eV,  $Ar^{+}$  刻蚀条件为 5eV、40 $\mu$ A。化学试剂 HCOOH、HClO<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>、LiCl 和苯胺均为分析纯, 苯胺经蒸馏提纯后在 N<sub>2</sub> 气氛中保护备用, H<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 为化学纯试剂, 溶液用三次蒸馏水配制。

1993-07-08 收到初稿, 1994-02-04 收到修改稿。 联系人: 田中群。 \* 国家教委基金资助项目

研究电极 PAN(Pd) 电极, 首先采用多聚磷酸作为支持电解质制备 PAN 电极, 然后在  $\text{PdCl}_4^{2-}$  溶液中用循环伏安法沉积嵌入钯微粒, 详细制备方法见 [5], 甲酸氧化实验均在室温和  $\text{N}_2$  气氛下进行. 文中所述电极电位皆相对于饱和甘汞电极 (SCE).

## 2 结果与讨论

图 1 是 PAN(Pd) 电极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  中从  $-0.2\text{V}$  至  $0.8\text{V}$  的电位范围循环扫描一小时后对甲酸氧化的催化活性达到稳定时的循环伏安图. 从图中可见其甲酸氧化电流值为纯 Pd 电极的十倍以上 [5], 且该电极不论是在阳极向扫描和阴极向扫描时对甲酸氧化的电催化活性都很高; 而纯 Pd 电极在阳极向扫描中由于甲酸中间解离物的吸附而致使氧化电流很小, 且阴极向扫描时仅当电位负于  $0.8\text{V}$  时由于阳极溶解钯离子的还原才得到较高的氧化电流 [6]. PAN(Pd) 与钯电极在催化甲酸氧化过程中具有如此不同的行为很可能起因于 PAN 与嵌入沉积于其中的钯微粒的相互作用, 为此进行如下研究.

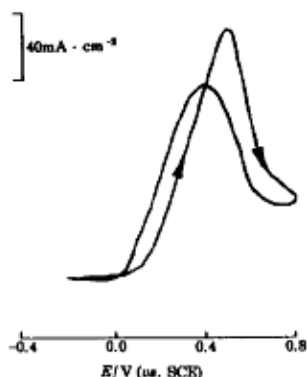


图 1 PAN(Pd) 电极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  中的循环伏安图

Fig.1 The cyclic voltammogram of PAN(Pd) electrode in  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$   
 $\nu=50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

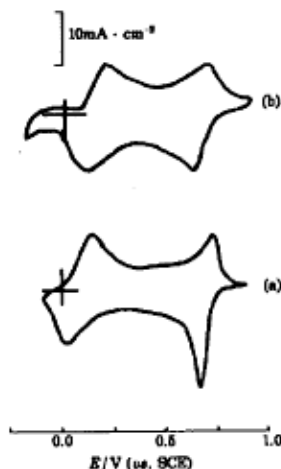


图 2 不同电极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  溶液中的循环伏安图

Fig.2 The cyclic voltammograms of different electrodes in  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$   
 (a) PAN, (b) PAN(Pd),  $\nu=50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

将刚制备好的 PAN 电极和 PAN(Pd) 电极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  中表征其循环伏安特性. 由图 2 可见, 约在  $0.7\text{V}$  处用钯微粒修饰后的 PAN 的还原峰较明显地受到抑制, 说明金属钯微粒的存在以及同 PAN 的作用可能在一定程度上影响了氧化态醌式 PAN 的还原过程. 但从总体看, 二者的循环伏安特性比较接近. 然而 PAN 和 PAN(Pd) 膜的电致变色特性却显著不同, PAN 膜在  $-0.2\text{V}$  时为浅黄绿色, 随电极电位正移颜色逐渐变绿加深,  $1.0\text{V}$  时为深蓝色 [7], 但是用电化学方法把钯微粒修饰到 PAN 膜上制得 PAN(Pd) 电极后, 电极则呈黑色, 且不随电位变化, 即失去电致变色的特性. 若将还原态 PAN 电极 (用循环伏安法制备的 PAN 电极在电极电位为  $-0.1\text{V}$  时取出) 在开路状态下放入  $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

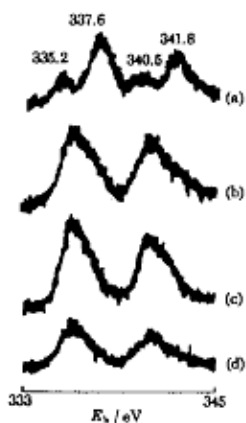


图 3 PAN(Pd) 电极中钯的 XPS 剖层分析 (详见文)

Fig.3 XPS spectra of the Pd in PAN(Pd) electrode with different etching time (a) 0, (b) 30, (c) 90 and (d) 690s (see text)  $E_b$ : binding energy

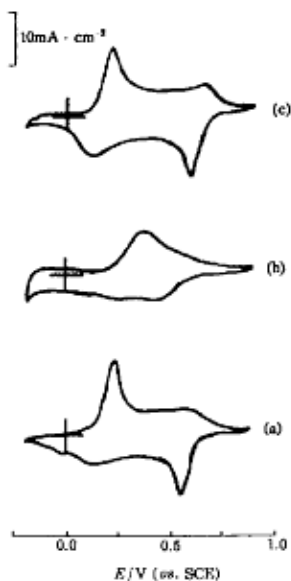


图 4 PAN 和 PAN(Pd) 电极经过不同处理之后的循环伏安图

Fig.4 The cyclic voltammograms in  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  for different electrodes pretreated by cyclic voltammetry for 2.5 hours (a) PAN and (b) PAN(Pd) in  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  respectively, (c) PAN(Pd) in  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH} + 0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$ ,  $v=50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

$\text{PdCl}_2 + 0.06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiCl}$  溶液中浸渍 10 秒种, 电极由原来的青黄色变成黑色. 值得注意的是, 即使将 PAN 电极放入上述溶液中, 控制电位为  $0.65\text{V}$  使之处于氧化态并停留 150 秒后取出, 电极也仍呈黑色. 将该电极进行 XPS 剖层分析 (见图 3), 图中  $337.6$ 、 $341.8\text{eV}$  分别归属于零价钯的  $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ , 而图 3(a) 中  $335.2$ 、 $340.5\text{eV}$  的弱谱峰则分别归属于二价钯的  $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ . 由此可见钯以还原态形式较均匀地分布于 PAN 膜中, 而在表面上由于钯微粒量较多, 少部分钯络离子无法与 PAN 作用而仍以氧化态形式存在. 这说明  $\text{PdCl}_4^{2-}$  络离子首先作为对阴离子在该电位下嵌入 PAN 膜中, 然后自发地与 PAN 发生化学反应 (夺取 PAN 上的电子) 而还原成钯原子. 若以同样的方式将钯沉积在 Pt 基底电极上, 其 SEM 结果也表明 PAN(Pd) 和 Pd/Pt 电极中 Pd 的颗粒度较相近, 粒度直径皆为  $100$  至  $250\text{nm}$ , 然而 Pd/Pt 微粒层的颜色为银灰色. 因此, 可认为 PAN(Pd) 的黑色主要不是由于一定粒度的钯微粒的形成, 较可能是由于分散的钯微粒与 PAN 的作用, 导致膜内有大量的自由电子或离域电子, 可在整个可见光区造成较强烈的吸收. 为此, 我们试图通过拉曼光谱研究获得钯与 PAN 作用基团部位信息, 但由于 PAN(Pd) 电极色黑, 其散射

光极弱, 即使用非原位方法也无法获得其拉曼谱图. 若采用 SERS 研究中的电沉积法<sup>[8]</sup>, 将很少量的银微粒沉积修饰在 PAN 膜上, 则可得到具有很强信号的表面增强共振拉曼谱. 谱中位于  $240\text{cm}^{-1}$  左右的较强的 Ag-N 伸缩振动峰的出现, 表明银微粒主要通过 PAN 上 N 原子发生相互作用. 同时考虑到对阴离子的掺杂点在氧化态 PAN 中为其(亚)胺基团<sup>[9]</sup>, 我们初步推测 PAN 与钯的作用可能也是通过该基团, 但有关这方面的工作尚需更深入系统的研究.

将 PAN 电极和 PAN(Pd) 电极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  溶液中, 在  $-0.2\text{V}$  和  $+0.9\text{V}$  之间循环扫描 2.5 小时后的循环伏安图(图 4(a) 和 (b)) 表明, 前者的 PAN 结构基本不变, 后者却发生了明显变化, 原来分别在约  $0.2\text{V}$  和  $0.7\text{V}$  处的两对氧化还原峰消失, 而在约  $0.5\text{V}$  处出现一对新的氧化还原峰, 该氧化还原峰起因于 PAN 膜中的氧化降解产物<sup>[9]</sup>. 这表明钯微粒在 PAN 电极中的存在加速了 PAN 在作为支持电解质的  $\text{HClO}_4$  中的降解过程, 若将 PAN(Pd) 电极在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCOOH}+0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  中循环扫描 2.5 小时后, 再放入  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HClO}_4$  体系中进行循环伏安表征(图 4(c)). 它与图 4(a) 基本相似, 表明 PAN(Pd) 电极在含有甲酸的溶液中的降解速度慢得多. 这清楚地说明甲酸的氧化反应对 PAN(Pd) 电极中的 PAN 膜的降解具有阻碍作用. 这一现象的实质可能是, 在约比  $0.8\text{V}$  更正的电位区间 PAN 的导电性明显下降, 并发生部分氧化降解反应, 钯也会发生阳极溶解过程, 但其速度远小于纯钯电极. 这些少量氧化的钯离子可迅速地与氧化态 PAN 反应夺取其电子后还原为钯原子. 这一反应相当于使 PAN 处于更高的氧化电位下, 使之氧化降解过程加快进行. 当 PAN(Pd) 在含有甲酸的体系中, 钯离子似乎更易于与甲酸反应夺取电子而还原<sup>[10]</sup>, 即钯首先催化甲酸氧化, 由此 PAN 受到保护而不易降解. 我们曾将 PAN(Pd) 电极在甲酸溶液中进行电位扫描, 然后分别在正电位 ( $+0.9\text{V}$ ) 和负电位 ( $-0.3\text{V}$ ) 取出进行 XPS 刻蚀分析<sup>[5]</sup>. 结果表明, 钯微粒在 PAN 膜中的分布比较均匀, 且在  $-0.3\text{V}$  和  $+0.9\text{V}$  时钯均以还原态形式存在于 PAN 膜中. 这一事实支持了上述有关 PAN 与钯相互作用的推测. 由此可见, 钯微粒可十分容易地从 PAN 或甲酸夺取电子. 因此, 即使在氧化电位区间也得以还原态形式稳定地固定在 PAN 膜中, 保证该电极具有较高的稳定性和催化活性. 钯与 PAN 的协同作用使其对甲酸氧化所表现出的催化活性明显地高于各自对甲酸氧化所表现出的催化活性.

致谢: 钟起玲深切感谢在访问进修开展该论文期间厦门大学提供的众多支持.

## 参 考 文 献

- 1 Murray R W. *Electroanal. Chem.*, 1984, 13: 191
- 2 Esteban P O, Leger J-M, Lamy C, Genies E. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, 19: 462
- 3 Yassar A, Roncali J, Garnier F. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 255: 53
- 4 Lenoe A, Marino W, Scharifker B R. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 438
- 5 李五湖, 陈琳琳, 钟起玲, 田中群. *应用化学*, 1993, 10(4): 55
- 6 Pavese A, Solis V. *Electrochim. Acta*, 1987, 32(8): 1213
- 7 王利祥, 王佛松. *应用化学*, 1990, 7(5): 1; 1990, 7(6): 1
- 8 Gui J, Devine T M. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 1375
- 9 雷良才, 周宇清, 景遐斌, 唐劲松, 王佛松, 田中群. *化学物理学报*, 1991, 4(1): 124
- 10 Solis V, Iwasita T, Pavese A, Vielstich W. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 255: 152

## Interaction between Palladium Microparticles and Polyaniline in Electrocatalytic Process for Oxidation of Formic Acid

Zhong Qiling

(Chemistry Department, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Wu Wen Li Wuhu Tian Zhongqun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Electrochemical oxidation of formic acid at polyaniline films modified by palladium microparticles (PAN(Pd)) has been studied using electrochemical techniques, XPS and Raman spectroscopy. It has been shown that because of the interaction between Pd and PAN, Pd microparticles can be stabilized in the PAN films in the potential region from  $-0.2\text{V}$  to  $+0.9\text{V}$ , and the oxidation of formic acid can prevent the degradation of the PAN, resulting in high stability of the PAN(Pd) electrode and its electrocatalytic activity for oxidation of formic acid.

**Keywords:** Electrocatalysis, Polyaniline, Palladium microparticles, Formic acid